

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-099758
(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl. B41N 1/08
B41N 3/03
C25D 11/16
C25F 3/04
G03F 7/00
G03F 7/09

(21)Application number : 09-261903 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 26.09.1997 (72)Inventor : MORI TAKAHIRO

(54) MANUFACTURE OF SUPPORTING BODY FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND PHOTO-SENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep the uniformity of a pit formation of a supporting body grain by a method wherein the supporting body has a double structure of large and small pits, and the large pit has a uniformity, and also, the average opening diameter of the small pit and a ratio of the depth and the opening diameter of the small pit are specified.

SOLUTION: As a first surface roughening, a roughening is performed in such a manner that the cycle of an unevenness may become 3-6 μ m. Then, as an alkaline surface melting treatment (1), by melting the surface by 3.0-10.0 g/m², the sharp shape formed by the first roughening is molten, and a structure wherein large pits are thickly placed is obtained. Then, by performing an electrolytic surface roughening by using A/C in an electrolytic solution containing hydrochloric acid and acetic acid, small pits are formed under a thickly placed state by overlapping the large pits. The surface melting amount by an alkaline surface melting treatment liquid (2) which is applied next, is 0.6-3.0 g/m². By this method, the small pit shape is controlled in such a manner that the average opening diameter may be 0.2 μ m or higher and 0.8 μ m or lower, and also, a ratio of the depth and the opening diameter may be 0.2 or lower.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-99758

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	F I
B 41 N 1/08		B 41 N 1/08
3/03		3/03
C 25 D 11/16	3 0 1	C 25 D 11/16 3 0 1
C 25 F 3/04		C 25 F 3/04 A
G 03 F 7/00	5 0 3	G 03 F 7/00 5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 11 頁) 最終頁に統ぐ

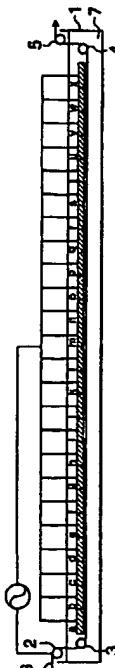
(21)出願番号	特願平9-261903	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成9年(1997)9月26日	(72)発明者	森 孝博 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(54)【発明の名称】 平版印刷版用支持体の製造方法及び感光性平版印刷版

(57)【要約】

【課題】 印刷版用支持体の砂目のピット形成の均一性保持、粗大ピット生成の抑制、小ピットの深さ／径を0.2以下に制御の方策を提供し、高精細でのドットゲイン改善、プランケット汚れの改善、水を絞った際の汚れ難さ改善及びユポ紙(吸水性のない紙)印刷適性改善する。

【解決手段】 アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合せた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体に、感光層を設けた感光性平版印刷版において、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、大ピットが均一性を有しつつ小ピットの平均開口径が0.2μm以上、0.8μm以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。



【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合せた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体に、感光層を設けた感光性平版印刷版において、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、大ピットが均一性を有しかつ小ピットの平均開口径が0.2μm以上、0.8μm以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項2】大ピットの平均開口径が3μm以上、6μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【請求項3】アルミニウム又はその合金板ウエーブを機械的粗面化或いは脱脂後電解粗面化し、アルカリで表面溶解処理(1)を施し、酸で中和し、酸性電解液中で電解粗面化し、更にアルカリで表面溶解処理(2)を施し、酸で中和する平版印刷版用支持体の製造方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、アルカリ表面溶解処理(1)での表面溶解量を3.0～10.0g/m²、アルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量を0.6～3.0g/m²としたことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項4】アルミニウム又はその合金板ウエーブをアルカリで表面を溶解処理し、酸で中和し、酸性電解液中で電気化学的に粗面化し、更にアルカリで表面を0.6～3.0g/m²溶解処理し、酸で中和する平版印刷版用支持体の製造方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、連続的に搬送されながら処理される電気化学的粗面化の全工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とを交互に複数回通過するように電解処理し、かつ、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm²以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項5】電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする請求項4に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項6】酸性電解液の塩酸の含有量が7～15g/l、酢酸の含有量が10～40g/lである請求項3、4又は5に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項7】電解前のアルカリでの溶解量が1.0～4.0g/m²であり、かつその中和に使用する酸が塩酸又は酢酸を含むことを特徴とする請求項4、5又は6に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷版用支持

体の製造方法とそれを用いた感光性平版印刷版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、PS版等の平版印刷版用支持体の粗面化処理方法のひとつとして電解処理による粗面化方法が用いられてきたが、電解粗面化のみで、平版印刷版用支持体に必要とされる表面粗さを得ようとした場合、粗面の均一性が不十分であった。

【0003】特に、塩酸を主に含む電解液中での電解では、開口径10μmを超えるような粗大ピットが生成しやすく、かつ3～10μmのやや大きなピットが全く生成しない平坦な部分も残り、不均一な粗面形状しか得られなかつた。また、硝酸を主に含む電解液中での電解では、開口径10μmを超えるような粗大ピットは生成しにくいが、ピットの開口径の分布が1～3μmに集中し、1μm以下のピットの生成が少ないため、均一ではあるが、ブランケットが汚れ易い支持体しか得られなかつた。

【0004】こうした問題点を解決するために、やや大きなピットは機械的粗面化で形成し、1μm前後的小さなピットを電解粗面化で形成する方法も行われている。しかし、機械的粗面化で形成されるピットもしくはうねりは10μm程度の開口径のピットに相当するものであり、更に3～6μm程度の開口径のピットを形成することはできなかつた。また、電解粗面化による方法でも、特公平7-98429号では、電解処理時間の途中に、休止時間を少なくとも2回以上設けることで、開口径10μm以上の粗大ピットの生成がなくなるとしているが、特公平7-98429号に記載の方法では、まだ十分な均一性が得られず、特に高精細でのドットゲインは満足できるものではなかつた。また、ブランケット汚れや水を絞った際の汚れ難さも不十分であり、特に吸水性の悪い用紙(例えばユボ紙)を使用した際の印刷適性は全く満足できるものではなかつた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点の解消策を提供することにあり、第1にPS版用等の平版印刷版用支持体の砂目のピット形成の均一性保持、粗大ピット生成の抑制、小ピットの深さ/径比率を0.2以下に制御の方策を提供することにある。第2には、高精細でのドットゲイン改善、ブランケット汚れの改善、水を絞った際の汚れ難さ改善及びユボ紙(吸水性のない紙)印刷適性改善にある。

【0006】更に第3には、支持体粗面化処理安定性の改善にもある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることにより達成される。

【0008】1. アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電

解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合せた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体に、感光層を設けた感光性平版印刷版において、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、大ピットが均一性を有しかつ小ピットの平均開口径が0.2μm以上、0.8μm以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【0009】2. 大ピットの平均開口径が3μm以上、6μm以下であることを特徴とする1に記載の感光性平版印刷版。

【0010】3. アルミニウム又はその合金板ウエーブを機械的粗面化或いは脱脂後電解粗面化し、アルカリで表面溶解処理(1)を施し、酸で中和し、酸性電解液中で電解粗面化し、更にアルカリで表面溶解処理(2)を施し、酸で中和する平版印刷版用支持体の製造方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、アルカリ表面溶解処理(1)での表面溶解量を3.0～10.0g/m²、アルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量を0.6～3.0g/m²としたことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【0011】4. アルミニウム又はその合金板ウエーブをアルカリで表面を溶解処理し、酸で中和し、酸性電解液中で電気化学的に粗面化し、更にアルカリで表面を0.6～3.0g/m²溶解処理し、酸で中和する平版印刷版用支持体の製造方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、連続的に搬送されながら処理される電気化学的粗面化の全工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とを交互に複数回通過するように電解処理し、かつ、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm²以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【0012】5. 電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする4に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【0013】6. 酸性電解液の塩酸の含有量が7～15g/l、酢酸の含有量が10～40g/lである3、4又は5に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【0014】7. 電解前のアルカリでの溶解量が1.0～4.0g/m²であり、かつその中和に使用する酸が塩酸又は酢酸を含むことを特徴とする4、5又は6に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【0015】本発明者らは、電解粗面化の分割処理に着目し、さまざまな検討を行なった結果、砂目の均一性に密接に関係するのは休止の回数ではなく、電解処理一工程で印加する電気量であること、及び、各電解処理間での休止時間が0.5秒以下では均一化の効果が現れないこと、休止時での電解の電流を完全に遮断しなくとも均

一化が可能であることを見出した。

【0016】更に、使用する電解液が塩酸及び酢酸を特定量含み、かつ電解後のアルカリでの表面溶解処理量を特定量とすることで、小ピットが開口径に対して深さの浅い形状に制御できることを見出した。

【0017】この砂目均一化、すなわち大ピットの径と分布の制御により、特に高精細でのドットゲインが改善でき、更に小ピットを前述の形状とすることでプランケット汚れ、水を絞った際の汚れ難さ、及び吸水性の悪い用紙を使用した際の印刷適性の改善に著しい効果が得られるを見出し、本発明をなすにいたった。

【0018】また、不特定の方法で数μm単位の均一な粗さを形成した後、特定量アルカリで表面を溶解処理し、更に塩酸及び酢酸を特定量含む電解液を使用して電解粗面化を行い、電解後のアルカリでの表面溶解処理量を特定量とすることで開口径に対して深さの浅い形状の小ピットを形成することによっても同様の効果が得られるを見出し、本発明をなすにいたった。

【0019】以下本発明を詳述する。

【0020】本発明は、アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合せた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体か又は更に親水化処理を施した支持体に、感光層を設けた平版印刷版において、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、かつ小ピットの平均開口径が0.2μm以上、0.8μm以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする印刷版である。

【0021】尚、本発明において、機械的粗面化とは、物理的な力を加える支持体表面を削り取る粗面化方法である。これに対し、化学的な表面溶解処理とは、主に酸又はアルカリによる表面溶解処理で、化学的粗面化とも呼ばれる。脱脂とはこれに加え、溶剤による洗浄をも含む。又、電界粗面化とは、酸性、電解液中で交流電流を印加し、支持体表面を電気化学的にピット状に溶解して粗面化する方法をいう。

【0022】本発明においては、又、大ピットの平均開口径が3μm以上、6μm以下であることが好ましい。

【0023】ここで、大ピットの平均開口径は全ピット中、開口径が2μmよりも大きく、かつ、その内部に更に2μm以下のピットが存在する二重構造のピットの開口径を平均したものである。また、小ピットの平均開口径は全ピット中、開口径が2μm以下で、かつ、その内部に更に小さなピットが存在しない構造のピットの開口径を平均したものである。

【0024】プランケット汚れは、非画線部砂目の比較的鋭角な突起部分がインキローラーと接触した際に、インキ層中に侵入し、インキローラーから離れる際にその鋭角な突起先端にインキを付着させ、次いでプランケッ

トと接触した際にそのインキがプランケット側に移動し、これを繰り返すことでプランケット上にインキが堆積していく現象であると考えることができる。

【0025】この場合の突起の鋭さとは、数 μm オーダーでの凹凸に対してのみならず、サブ μm の凹凸に対しても関係していることが判明した。粗面化方法を特定するものではないが、形成された粗面化形状の小ピットが上記条件を満たした、浅い小ピット同士が密集状につき合わさって形成されていると、ピットエッジは鈍角であり、インキローラーと接触した際にインキ層中に侵入することがなく、ピットエッジ先端にインキが付着し難い。このことによりプランケット汚れは著しく改善される。小ピットの深さと開口径の比が0.2よりも大きい場合は、ピットエッジが鋭角になる方向であり、プランケット汚れ改善の効果がなくなる。

【0026】また、本発明の小さく浅いピットの容積は小さく、少ない水量で表面全体を被覆することが可能となり、水を絞っていっても汚れ難くなる。特に水インキバランスの調整が困難な吸水性の悪い用紙を使用した印刷においては、水を絞った状態で汚れない安定した印刷条件が容易に確保でき、印刷適性は著しく向上する。

【0027】小ピットの平均開口径が0.8 μm よりも大きくなると、ピット容積は大きくなる方向であり、表面全体を被覆するのに必要な水量も多くなり、水を絞った際の汚れ難さの改善効果が小さくなる。また、0.2 μm よりも小さい場合はピット容積が小さくなりすぎて有効な水膜を保持することができず、汚れ易くなる。

【0028】小ピット形状に加えて、大ピットの形状を上記のように特定することで、特に高精細でのドットゲインが向上する。これは、粗面が適度に緻密で均一な構造となることで、微細なドットの形成が安定し、形状が崩ることに起因する。平均開口径が6 μm よりも大きくなると、微細なドットの形状がピット輪郭に沿って変形する等の現象が生じ、結果としてドットゲインが劣化することもある。また、平均開口径が3 μm よりも小さくなると、大ピットとしてのピット容積が小さくなり過ぎて、保水量の低下として現れ、やはり、ドットゲインが劣化することもある。

【0029】また、本発明は、アルミニウム又はその合金板ウエブを機械的粗面化或いは脱脂後電解粗面化し、アルカリで表面溶解処理(1)を施し、酸で中和し、酸性電解液中で電解粗面化し、更にアルカリで表面溶解処理(2)を施し、酸で中和する方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、アルカリ表面溶解処理(1)での表面溶解量を3.0~10.0 g/m^2 、アルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量を0.6~3.0 g/m^2 としたことを特徴とする支持体の製造方法にもある。

【0030】第一の粗面化として粗面化方法は特定しないが、起伏の周期が3~6 μm となるように粗面化を行

うことが高精細でのドットゲインを良好とするために必要である。次いでアルカリ表面溶解処理(1)として表面を3.0~10.0 g/m^2 溶解することで、第一の粗面化で形成された鋭角な形状を溶解し、大ピットが密集した構造とする。溶解量が3.0 g/m^2 よりも少ないと鋭角な形状が残り、プランケット汚れに悪影響を与える。10.0 g/m^2 よりも多いと、形成した粗さを滑らかにし過ぎて耐刷力が低下するうえ、製造上非効率である。

【0031】次に塩酸と酢酸を含む電解液中で交流を用いて電解粗面化を行うことによって、大ピットに重複して小ピットが密集状に形成される。次いで施されるアルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量は0.6~3.0 g/m^2 である。

【0032】これにより、小ピット形状は平均開口径が0.2 μm 以上、0.8 μm 以下であり、かつ深さと開口径の比が0.2以下であるように制御される。0.6 g/m^2 よりも少ないと表面が滑らかになって水を保持できなくなってしまう。

【0033】また、電解液が塩酸のみで酢酸を含まない場合は、小ピットの開口径に対する深さの比が大きくなり、アルカリ溶解処理では平均開口径が0.2 μm 以上、0.8 μm 以下であり、かつ深さと開口径の比が0.2以下であるように制御できず、酢酸を含む場合よりもプランケット汚れ及び水を絞った際の汚れの改善効果は小さい。

【0034】更に、本発明は、アルミニウム又はその合金板ウエブをアルカリで表面を溶解処理し、酸で中和し、酸性電解液中で電気化学的に粗面化し、更にアルカリで表面を0.6~3.0 g/m^2 溶解処理し、酸で中和する方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、電気化学的粗面化の全工程で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理し、かつ、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で100C/d m^2 以下であることを特徴とする支持体の製造方法によってその目的を達成出来る。

【0035】此の場合、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることが好ましい。

【0036】電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようにするには、例えば、図1に示すような連続式の電解装置において、電極の配置をまばらに配置して図2のようにすることによって行なうことができる。図1において、1が電解槽であり、これに電解液7が満たされている。この液中を支持ロール2、3、4、5によって支持

されたアルミ合金板ウエブ6が図の左側から右側に搬送される。その間に電極a～xとアルミ合金板ウエブとの間に交流電源からの電流が流れる。

【0037】ここで、電解処理の進行が速い部分とは電極に正対しているウエブ部分を指し、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とは、電極が存在していないウエブ部分を指す。電極が存在していないウエブ部分であっても近傍の電極からの漏れ電流が流れる箇所もあり、その部分全体で電解処理が停止するわけではないが、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下とすることで、均一な砂目が得られる。

【0038】また、図3のように電極のない部分にロール8～13を接触させる等により、電流を実質的に遮断することもできる。その他の方法によって、例えば処理の回数分だけ電解槽を設けて、その電解槽間の渡り部分で電解処理を停止させるような方法をとっても、一工程での電解処理の電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下とすれば同様の効果が得られることは言うまでもない。この方法により、粗大ピットの生成が抑制され、大ピットの径がほぼ一定となり均一な粗面が得られる。本方法の効果は、特に塩酸を主に含む電解液を使用した際に著しい。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.5秒以下では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られない。

0.6秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が3～6 μm で均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。この時間を長くしても同様の効果を得ることができるが、5秒よりも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、5秒以下とするのが好ましい。

【0039】本発明では、塩酸と酢酸を含む電解液を用いることで、上記大ピットの形成と同時に大ピットに重疊して密集状の小ピットを形成することができる。小ピット形状の制御は上記で説明した内容と同様である。また、バッチ式の電解処理であれば、電解電源の電流密度を時間に対して変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようしても、一工程での電解処理の電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下とすることで、粗大ピットの生成が抑制され、均一な粗面が得られる。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分での電流密度は $0\sim10\text{A}/\text{dm}^2$ であり、好ましくは $0\sim2\text{A}/\text{dm}^2$ である。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する時間については前述の通りで、0.5秒以下では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られないことがある。0.6秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が3～6 μm で均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。この時間

を長くしても同様の効果を得ることができるが、5秒よりも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、5秒以下とするのが好ましい。

【0040】更に、本発明は、酸性電解液の塩酸の含有量が $7\sim15\text{g}/\text{l}$ 、酢酸の含有量が $10\sim40\text{g}/\text{l}$ であることがこのましい。塩酸を $7\sim15\text{g}/\text{l}$ 含むことで電解粗面化処理のみでも大ピットに小ピットが重疊された二重構造を形成することができ、更に酢酸を $10\sim40\text{g}/\text{l}$ 含むことで開口径に対して深さの浅いピットを形成することが可能となる。塩酸が $7\text{g}/\text{l}$ よりも少ないと電解を分割して行っても大ピットが粗大化することがある。 $15\text{g}/\text{l}$ よりも多くなると電流密度や電解液温度によってはピットが生成しない場合が生じ、製造上の条件範囲が狭くなる。酢酸が $10\text{g}/\text{l}$ よりも少ないと、浅いピットを形成する効果が低いことがあり、 $40\text{g}/\text{l}$ よりも多く添加しても実質的な効果の向上は見られず意味が少くなる。更に、此の場合本発明は、電解前のアルカリでの溶解量が $1.0\sim4.0\text{g}/\text{m}^2$ であり、かつその中和に使用する酸が塩酸又は酢酸を含むことがこのましい。溶解量が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ よりも少ないとA1原反表層の不均一な組織が残り、電解での均一なピット生成に悪影響を及ぼすこともある。 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ よりも多くしても電解を分割して行う場合の均一性向上には実質的な寄与は少なく非効率である。また、アルカリ溶解処理後の中和をその次の工程である電解処理の電解液と同様の組成で行うことにより、電解液組成が安定し、粗面形状も安定する。

【0041】支持体に関する本発明に使用されるアルミニウム支持体には、純アルミニウム及びアルミニウム合金よりなる支持体が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。アルミニウム支持体は、粗面化に先立ってアルミニウム表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクロレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合には、磷酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の後に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0042】支持体の粗面化としては本発明の方法での電解粗面化を行なうが、その前処理として、適度な処理

量の化学的粗面化や機械的粗面化を適宜くみあわせた粗面化を行なってよい。化学的粗面化は脱脂処理と同様に苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いる。処理後には燐酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0043】中和処理の後に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましい。機械的粗面化法は特に限定されないがブラシ研磨、ホーニング研磨が好ましい。ブラシ研磨では、例えば毛径0.2~1mmのブラシ毛を植毛した円筒状ブラシを回転し、接触面に研磨材を水に分散させたスラリーを供給しながら、支持体表面に押しつけて粗面化を行う。ホーニング研磨では、研磨材を水に分散させたスラリーをノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行う。研磨材としては、火山灰、アルミニウム、炭化珪素等の一般に研磨に使用されるものがあげられ、その粒度は#200~#2000、好ましくは#400~#800である。

【0044】機械的に粗面化された支持体は、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等を取り除いたり、ピット形状をコントロールする等のために、酸又はアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッティングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の後に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましく、また、中和処理の後に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0045】電気化学的粗面化は一般に酸性電解液中で交流電流を用いて粗面化を行う。本発明での電解処理には塩酸及び酢酸を含む電解液を用いる。塩酸の含有量が7~15g/l、酢酸の含有量が10~40g/lであることが特に好ましい。電解に使用する電源波形は、矩形波、台形波、のこぎり波等さまざまな波形を用いることができるが、特に正弦波が好ましい。

【0046】電気化学的粗面化において印加される電圧は、1~50Vが好ましく、5~30Vが更に好ましい。電流密度(ピーク値)は、10~200A/dm²が好ましく、20~150A/dm²が更に好ましい。電気量は全処理工程を合計して、100~2000C/dm²が好ましく、200~1000C/dm²が更に好ましい。温度は、10~50℃が好ましく、15~45℃が更に好ましい。電解液には、必要に応じて更に硝酸

塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、蔥酸等を加えることが出来る。電気化学的粗面化された支持体は、表面のスマット等を取り除いたり、ピット形状をコントロールする等のために、酸又はアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッティングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の後に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0047】粗面化処理の後に、陽極酸化処理を行い、続いて、封孔処理、親水化処理を行う。本発明で用いられる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理により支持体上には酸化皮膜が形成される。本発明において、陽極酸化処理には、硫酸及び/又は燐酸等を10~50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1~10A/dm²で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号明細書に記載されている燐酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0048】陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0049】支持体には更に、親水性層を設けることが好ましい。親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号明細書に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号明細書に記載の親水性セルロース、特開昭60-149491号公報、特開昭63-165183号公報に記載のアミノ酸及びその塩、特開昭60-232998号公報に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号公報に記載の燐酸塩、特開昭59-101651号公報に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を用いることができる。

【0050】親水化処理後に、次いで、感光層が塗布される。感光層塗設量は乾燥重量で0.8~1.8g/m²が好ましく、更に好ましくは1.2~1.6g/m²である。必要に応じてマット剤を付与することができる。更に、感光性平版印刷版を重ねたときの感光層への擦れ傷を防ぐために、また、現像時、現像液中のアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-15113

6号、特開昭57-63293号、特開昭60-73538号、特開昭61-67863号、特開平6-35174号の各公報等に記載されている、支持体裏面に保護層を設ける処理を行うことが出来る。

【0051】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0052】*<実施例1/比較例1>* 厚さ0.24mmのアルミニウムウエブ(材質1050、調質H1.6)を、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が2g/m²になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃に保たれた次に行う電解処理と同組成の水溶液に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いでこのアルミニウムウエブを、図1、2及び3に示した電解装置を使用し、表1に示した電解液・電極配置・その他の条件で連続的に電解粗面化処理を行なった(図1~3に示した電解装置は、搬送方向への長さが20cmで取り外し可能な24枚電極を有するものである)。

【0053】この際の電極とウエブ表面との距離は10mmに維持した。電解粗面化後は、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が2.0g/m²になるようにエッチングし、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度25℃、電流密度5A/dm²の条件で30秒間陽極酸化処理を行い、支持体を得た。

【0054】支持体表面の大ピットの均一性、大ピットの平均開口径、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比を下記の方法により評価/測定した。結果は表1、2に示したごとくである。

【0055】*[物性評価方法]* 大ピットの均一性の評価及び、大ピットの平均開口径、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比の測定何れも支持体表面のSEM写真を撮影し、評価、測定した。

【0056】ここで、大ピットとは全ピット中、開口径が2μmよりも大きく、かつ、その内部に更に2μm以下のピットが存在する二重構造のピットのこととし、また、小ピットとは全ピット中、開口径が0.1μm以上、2μm以下で、かつ、その内部に更に小さなピットが存在しない構造のピットのこととする。0.1μm未満のピットは無視した。

【0057】大ピットの均一性は500倍のSEM写真を用い、目視で良好/不良の評価を行なった。大ピットの平均開口径は1000倍のSEM写真を用い、輪郭が明確に判別できるピット一つづつについて長径と短径とを測定して平均して開口径とし、更に測定した全大ピットの平均を求めた。小ピットの平均開口径は5000倍のSEM写真を用い、大ピットと同様の手法で平均を求めた。小ピットの開口径に対する深さの比は断面の5000倍~20000倍のSEM写真を用いて断面がピットのほぼ中央を分断しているピットを選んで測定した。

【0058】

【表1】

実施例/ 比較例	電解液組成		使用する電極(黒塗で表示した部分)*																				ライン速度 [cm/秒]			
	塩酸[g/l]	酢酸[g/l]	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x
実施例1-1	10	20																								10
実施例1-2	10	20																								10
実施例1-3	10	20																								10
実施例1-4	10	20																								20
実施例1-5	10	20																								15
比較例1-1	10	20																								10
比較例1-2	10	20																								10
比較例1-3	10	20																								10
比較例1-4	10	0																								10

*電極を配置しない個所には図3に示した遮蔽ロールを配置した

【0059】

【表2】

実施例/比較例	設定電流密度 (平均値)	設定電気量	1工程あたりの 処理電気量 (平均値)	電解処理が 遅いor停止 する時間 (平均値)	大ピットの 均一性	大ピットの 平均開口径	小ピットの 平均開口径	小ピットの 深さ/開口径 の比
	[A/dm ²]	[C/dm ²]	[C/dm ²]	[秒]		[μm]	[μm]	[-]
実施例1-1	43.6	500	83.3	2.4	良好	4.8	0.6	0.15
実施例1-2	65.4	500	83.3	4.8	非常に良好	4.0	0.6	0.15
実施例1-3	65.4	500	41.7	2.4	非常に良好	3.5	0.6	0.15
実施例1-4	87.3	500	83.3	1.2	良好	5.0	0.6	0.15
実施例1-5	98.2	500	41.7	1.8	非常に良好	3.6	0.6	0.15
比較例1-1	32.7	500	500.0	0.0	不良	11.5	0.6	0.15
比較例1-2	43.6	500	166.7	4.8	不良	10.8	0.6	0.15
比較例1-3	49.1	500	125.0	4.8	不良	8.0	0.6	0.15
比較例1-4	65.4	500	41.7	2.4	非常に良好	3.7	0.6	0.30

【0060】<実施例2/比較例2>表3, 4において、ブラシ研磨の有無の項目に無と記載されたものは、厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が2g/m²になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃に保たれた次に行う電解処理と同組成の水溶液に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。表のブラシ研磨の有無の項目に有りと記載されたものは、同様のアルミニウム板を#800のアルミナの15wt%スラリーと円筒型回転ナイロンブラシを用いてブラシ研磨を行った後、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が5g/m²になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃に保たれた次に行う電解処理と同組成の水溶液に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。

【0061】次いでこのアルミニウム板を、バッチ式の

電解装置を使用し、表3に示した電解液組成・一回の処理電気量・その他の条件で電解粗面化処理を行なった。この際の電極とウエブ表面との距離は10mmとした。電解粗面化後は、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が2.0g/m²になるようにエッティングし、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、電流密度5A/dm²の条件で30秒間陽極酸化処理を行い、支持体を得た。支持体表面の大ピットの均一性、大ピットの平均開口径、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比を上記の方法により評価/測定した。結果は表3, 4に示したようになった。

【0062】

【表3】

実施例/ 比較例	ブラシ 研磨の 有無	電解液組成			電解処理時の 設定電流密度 [A/dm ²]	1回での 処理電気量 [C/dm ²]	電解処理 回数
		塩酸 [g/l]	酢酸 [g/l]	硝酸 [g/l]			
実施例2-1	無	10	20	0	50	80	6
実施例2-2	無	10	10	0	50	80	6
実施例2-3	無	10	20	0	50	40	12
実施例2-4	無	10	20	0	50	40	12
実施例2-5	無	10	20	0	50	40	12
実施例2-6	無	10	30	0	50	40	12
実施例2-7	無	10	20	0	25	80	6
実施例2-8	無	10	20	0	75	80	6
実施例2-9	無	10	20	0	25	40	12
実施例2-10	無	10	30	0	75	40	12
実施例2-11	有	10	20	0	50	200	1
実施例2-12	有	10	20	0	50	50	4
比較例2-1	無	10	20	0	50	500	1
比較例2-2	無	10	20	0	25	500	1
比較例2-3	無	10	20	0	50	200	3
比較例2-4	無	10	20	0	50	125	4
比較例2-5	無	10	20	0	50	125	4
比較例2-6	無	10	0	0	50	80	6
比較例2-7	無	0	0	15	50	500	1
比較例2-8	有	0	0	15	50	200	1

【0063】

【表4】

実施例/ 比較例	処理電気量 (合計)	電解処理が 遅いor停止 する時間の 設定電流密度	電解処理が 遅いor停止 する時間	大ピットの 均一性	大ピットの 平均開口径	小ピットの 平均開口径	小ピットの 深さ/開口径 の比
実施例2-1	480	1	1.0	良好	5.2	0.6	0.15
実施例2-2	480	0	3.0	良好	4.8	0.6	0.20
実施例2-3	480	0	0.7	良好	5.0	0.6	0.15
実施例2-4	480	0	1.0	非常に良好	3.8	0.6	0.15
実施例2-5	480	0	4.0	非常に良好	3.5	0.6	0.15
実施例2-6	480	0	4.0	非常に良好	3.5	0.6	0.13
実施例2-7	480	0	4.0	良好	5.0	0.6	0.15
実施例2-8	480	2	2.0	良好	5.3	0.6	0.15
実施例2-9	480	1	3.0	非常に良好	3.5	0.6	0.15
実施例2-10	480	0	2.0	非常に良好	3.4	0.6	0.12
実施例2-11	200	—	—	非常に良好	8.0	0.8	0.20
実施例2-12	200	0	2.0	非常に良好	8.0	0.6	0.15
比較例2-1	500	—	—	不良	13.3	0.6	0.15
比較例2-2	500	—	—	不良	12.4	0.6	0.15
比較例2-3	600	0	1.0	不良	12.2	0.6	0.15
比較例2-4	500	0	2.0	不良	11.6	0.6	0.15
比較例2-5	500	0	3.0	不良	9.2	0.6	0.15
比較例2-6	480	0	1.0	良好	5.8	0.6	0.30
比較例2-7	500	—	—	明確な大ピットなし	1.8	—	0.39
比較例2-8	200	—	—	非常に良好	8.0	1.5	0.40

【0064】<実施例3／比較例3>電解粗面化は表5に示したように、実施例1／比較例1もしくは実施例2／比較例2と同様の条件で行なった。電解粗面化後は、50°Cに保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が表5に示した値になるようにエッティングし、次いで25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、電流密度5A/dm²の条件で30秒間陽極酸化処理を行なった。次いで、90°Cに保たれた

0.1%の酢酸アンモニウム水溶液中に10秒間浸漬し封孔処理を行い、80°Cで5分間乾燥してそれぞれのアルミニウム支持体を得た。支持体表面の大ピットの均一性、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比を表5に示した。

【0065】次に、それぞれの支持体に下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80°Cで乾燥し、感光性平版印刷版を得た。このとき、感光性組成物塗設量は乾燥重量として1.6g/m²となるよ

うにした。

【0066】

ポジ型感光層

ノボラック樹脂(フェノール/m-クレゾール/p-クレゾールのモル比が10/5.4/3.6でMwが4000)ピロガロールアセトン樹脂(Mw:3000) 6.70g
 ○-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドの縮合物(エステル化率30%) 1.50g
 ポリエチレングリコール#2000 0.20g
 ピクトリアピュアブルーBOH(保土ヶ谷化学製) 0.08g
 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(P-メトキシスチリル)-S-トリアジン 0.15g
 FC-430(住友3M製) 0.03g
 cis-1,2シクロヘキサンジカルボン酸 0.02g
 メチルセロソルブ 100ml

感光性平版印刷版の作製

得られたそれぞれの感光性平版印刷版を、光源として4kWメタルハライドランプを使用し、8MW/cm²で60秒間照射することにより露光した。この露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27°C)で現像した。

【0067】このようにして得られたそれぞれのポジ型平版印刷版について、下記の方法により印刷評価を行った結果を表5に示した。

【0068】[印刷評価方法]高精細でのドットゲインの評価得られた平版印刷版を、印刷機(三菱重工業製DAIYAF-1)にかけコート紙、湿し水(東京インキ製エッチ液SG-51濃度1.5%)、インキ(東洋インキ製ハイプラスM紅)を使用して印刷を行

い。画像部の濃度を1.6にして印刷を行ったときの

印刷物状のスクリーン線数600line/inchの50%網点の面積を測定しゲイン量を評価した。

【0069】面積の測定はマクベス濃度計で行った。プランケット汚れの評価ドットゲイン評価と同様の印刷条件で500枚印刷した後のプランケット上のインキ汚れ(版上では非画像部に対応する箇所)をセロテープを用いて剥離し、白紙上に貼り付けて汚れの程度を目視で比較、良好/不良の評価を行なった。水を絞った際の汚れ難さの評価ドットゲイン評価と同様の印刷条件で水を絞っていった場合の汚れ難さを比較し、良好/不良の評価を行なった。吸水性の悪い用紙を用いた場合の印刷適性はドットゲイン評価と同様の印刷条件で用紙としてユボ紙を用い、印刷適性を比較し、良好/不良の評価を行なった。

【0070】

【表5】

実施例/比較例	支持体の表面化方法	電解後のアルカリエッティング量 [g/m ²]	大ピットの均一性	小ピットの平均開口径 [μm]	小ピットの深さ/開口径の比 [-]	ドットゲイン 600ライン [%]	プランケット汚れ	水を絞った際の汚れ難さ	吸水性の悪い用紙での印刷適性
実施例3-1	実施例1-3	2.0	非常に良好	0.6	0.15	14	非常に良好		
実施例3-2	実施例1-3	1.0	良好	0.5	0.18	15	良好		
実施例3-3	実施例2-2	1.5	良好	0.6	0.20	17	良好	良好	良好
実施例3-4	実施例2-2	2.5	非常に良好	0.7	0.15	18	非常に良好	良好	良好
実施例3-5	実施例2-6	2.0	非常に良好	0.6	0.13	14	非常に良好	非常に良好	非常に良好
実施例3-6	実施例2-6	1.5	非常に良好	0.6	0.15	14	非常に良好	非常に良好	非常に良好
実施例3-7	実施例2-9	1.0	非常に良好	0.5	0.19	15	良好	良好	良好
実施例3-8	実施例2-9	2.0	非常に良好	0.6	0.15	14	非常に良好	非常に良好	非常に良好
実施例3-9	実施例2-12	1.5	非常に良好	0.6	0.15	19	非常に良好	非常に良好	非常に良好
実施例3-10	実施例2-12	2.0	非常に良好	0.6	0.15	19	非常に良好	非常に良好	非常に良好
比較例3-1	比較例1-3	2.0	不良	0.6	0.15	23	良好	やや不良	やや不良
比較例3-2	比較例2-4	1.0	不良	0.5	0.18	27	良好	不良	不良
比較例3-3	比較例2-6	3.0	良好	1.0	0.25	20	やや不良	やや不良	やや不良
比較例3-4	比較例2-7	2.0	明確な大ピットなし	1.8	0.39	18	非常に不良	非常に不良	非常に不良
比較例3-5	比較例2-8	3.0	非常に良好	2.5	0.35	19	不良	不良	不良

【0071】実施例3-1~3-10に示す本発明内のものはゲイン量、プランケット汚れ、水を絞った際の汚

れ難さ、吸水性の悪い用紙を用いた場合の印刷適性がすべて良好であるが、本発明外の比較例3-1~3-5は

何れかの特性に問題があることがわかる。

【 0 0 7 2 】

【 発明の効果】本発明により、第1にP S 版用等の印刷版用支持体の砂目のピット形成の均一性保持、粗大ピット生成の抑制、小ピットの深さ／径を0.2以下に制御の方策を提供することが出来る。第2には、高精細でのドットゲイン改善、プランケット汚れの改善、水を絞つた際の汚れ難さ改善及びユボ紙(吸水性のない紙)印刷適性改善することが出来る。

【 0 0 7 3 】更に第3には、支持体粗面化処理安定性の改善も図ることが出来る。

【 図面の簡単な説明】

【 図1】本発明に係る電解処理を行う電解装置の概要断面図。

【 図2】本発明に係る電解処理を行う電解装置の概要断面図。

【 図3】本発明に係る電解処理を行う電解装置の概要断面図。

【 符号の説明】

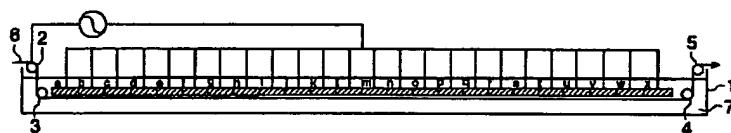
1 電解槽

2, 3, 4, 5 支持ロール

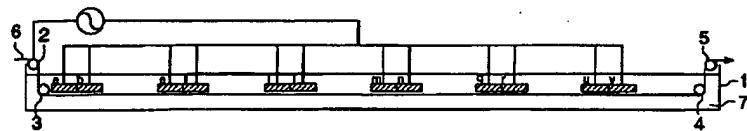
6 アルミ合金板ウエブ

a ~ x 電極

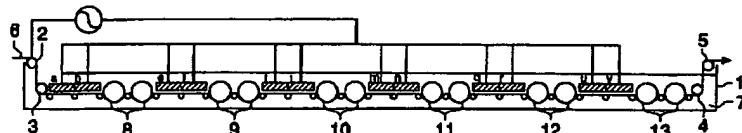
【 図1】



【 図2】



【 図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/09 5 0 1

G 0 3 F 7/09

5 0 1